

POLYACETAL POLYMER COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT THEREFROM

Patent Number: JP8165405
Publication date: 1996-06-25
Inventor(s): KINOSHITA SATOSHI; ISHIURA KAZUNARI
Applicant(s):: KURARAY CO LTD
Requested Patent: ☐ JP8165405
Application Number: JP19940333032 19941214
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L59/00 ; C08L53/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a polyacetal polymer composition which gives molded products improved in shock resistance and elongation and has a specific gravity reduced in comparison with the polyacetal homopolymer.

CONSTITUTION: This polyacetal polymer composition is obtained by polymerizing (a) formaldehyde in the presence of (b) a specific block copolymer so that the weight ratio of (a)/(b) may be adjusted to 40/60-98/2. This block copolymer (b) has the block constitution of following (A)/(B) or (C)/(D) and bears hydroxyl groups on its chain terminals: the block (A), an aromatic vinyl polymer block or hydrogenated polybutadiene block (1,2-bonds=less than 30%); block (B), hydrogenated polyisoprene block, hydrogenated polybutadiene block (1,2-bonds = 30-80%) or hydrogenated isoprene/butadiene copolymer block; block (C), aromatic vinyl polymer block; and block (D), polyisobutylene block.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-165405

(43)公開日 平成8年(1996)6月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 59/00	L M P			
53/00	L L Y			

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平6-333032	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	平成6年(1994)12月14日	(72)発明者	木下 敏 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社 クラレ内
		(72)発明者	石浦 一成 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社 クラレ内

(54)【発明の名称】 ポリアセタール系重合体組成物およびそれからなる成形品

(57)【要約】

が低減される。

【構成】 本発明は、ホルムアルデヒド (a) を特定のブロック共重合体 (b) の存在下に、(a) / (b) の重量比が40 / 60 ~ 98 / 2の割合で重合させて得られるポリアセタール系重合体組成物である。このブロック共重合体 (b) は、下記の (A) / (B) または (C) / (D) のブロック構成を有し、かつ末端に水酸基を有する。

ブロック (A) : 芳香族ビニル化合物系重合体ブロックまたは水添ポリブタジエンブロック (1, 2-結合量=30%未満)。

ブロック (B) : 水添ポリイソブレンブロック、水添ポリブタジエンブロック (1, 2-結合量=30~80%) または水添イソブレン/ブタジエン共重合体ブロック。

ブロック (C) : 芳香族ビニル化合物系重合体ブロック。

ブロック (D) : ポリイソブチレンブロック。

【効果】 ポリアセタール系重合体単独と比較して、成形品における耐衝撃性および伸度が改善され、また比重

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホルムアルデヒド(a)を重合してポリ
アセタール系重合体を製造するに際して、重合反応系
に、①芳香族ビニル化合物系重合体ブロックおよび1,
2-結合量が30%未満のポリブタジエンが水素添加さ
れた形の水添ポリブタジエンブロックからなる群より選
ばれる少なくとも1種のブロック(A)の1個以上と、
水添ポリイソブレンブロック、1, 2-結合量が30~
80%のポリブタジエンが水素添加された形の水添ポリ
ブタジエンブロックおよびイソブレン/ブタジエンのラン
ダム共重合体が水素添加された形の水添イソブレン/
ブタジエン共重合体ブロックからなる群より選ばれる少
なくとも1種のブロック(B)の1個以上とを含有する
か、または②芳香族ビニル化合物系重合体ブロック
(C)の1個以上とポリイソブチレンブロック(D)の
1個以上とを含有し、かつ末端に水酸基を有するブロッ
ク共重合体(b)を、ホルムアルデヒド(a)とブロッ
ク共重合体(b)の重量比が(a)/(b)において4
0/60~98/2の範囲内となる割合で添加して得ら
れるポリアセタール系重合体組成物。

【請求項2】 請求項1記載のポリアセタール系重合体
組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、力学的特性に優れ、か
つ比重の小さいポリアセタール系重合体組成物およびそ
れからなる成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアセタール系重合体は汎用エンジニ
アリングプラスチックの中でもバランスのとれた諸特性
を有し、電気電子部品、自動車、輸送機器部品、建築素
材等において幅広く使用されている。しかしながら、ポリ
アセタール系重合体には、比重が約1.42と比較的
大きいこと、耐衝撃値がやや低いこと等の欠点があり、
それらの改善が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ポリアセタール系重合
体が有する上記欠点の解決手法として、エラストマーと
のポリマーアロイが考えられる。しかしながら、ポリア
セタール系重合体は結晶性であるため、他のポリマーと
の相溶性が低く、その結果としてポリマーアロイでは、
伸び、耐衝撃性等の力学的物性がむしろ低下したり、得
られる成形品が不均質となる等の問題を生じ易い。この
ため、ポリアセタール系重合体に適用可能な衝撃性改良
剤はポリブタジエン、ポリウレタンなどの一部のものに
限られ、力学的物性の向上も十分には達成されていない
のが現状である。

【0004】本発明の目的のひとつは、上記の欠点を伴
うことなく、ポリアセタール系重合体の引張り物性およ
び耐衝撃性を改良し、かつ低比重化を実現するポリアセ

タール系重合体組成物を提供することにある。また本発
明の他の目的は、引張り物性および耐衝撃性が改良さ
れ、かつ低比重化されたポリアセタール系重合体製の成
形品を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の
目的の一つは、ホルムアルデヒド(a)を重合してポリ
アセタール系重合体を製造するに際して、重合反応系
に、①芳香族ビニル化合物系重合体ブロックおよび1,
2-結合量が30%未満のポリブタジエンが水素添加さ
れた形の水添ポリブタジエンブロックからなる群より選
ばれる少なくとも1種のブロック(A)の1個以上と、
水添ポリイソブレンブロック、1, 2-結合量が30~
80%のポリブタジエンが水素添加された形の水添ポリ
ブタジエンブロックおよびイソブレン/ブタジエンのラン
ダム共重合体が水素添加された形の水添イソブレン/
ブタジエン共重合体ブロックからなる群より選ばれる少
なくとも1種のブロック(B)の1個以上とを含有する
か、または②芳香族ビニル化合物系重合体ブロック
(C)の1個以上とポリイソブチレンブロック(D)の
1個以上とを含有し、かつ末端に水酸基を有するブロッ
ク共重合体(b)を、ホルムアルデヒド(a)とブロッ
ク共重合体(b)の重量比が(a)/(b)において4
0/60~98/2の範囲内となる割合で添加して得ら
れるポリアセタール系重合体組成物を提供することによ
って達成される。また本発明によれば、上記の他の目的
は、上記ポリアセタール系重合体組成物からなる成形品
を提供することによって達成される。以下に、本発明に
ついて詳細に説明する。

【0006】本発明における(b)成分であるブロック
共重合体は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックおよ
び1, 2-結合量が30%未満のポリブタジエンが水素
添加された形の水添ポリブタジエンブロックからなる群
より選ばれる少なくとも1種のブロック(A)の1個以
上と、水添ポリイソブレンブロック、1, 2-結合量が
30~80%のポリブタジエンが水素添加された形の水
添ポリブタジエンブロックおよびイソブレン/ブタジ
エンのランダム共重合体が水素添加された形の水添イソ
ブレン/ブタジエン共重合体ブロックからなる群より選
ばれる少なくとも1種のブロック(B)の1個以上とを
含有し、かつ分子主鎖末端に水酸基を有するブロック共
重合体(b-1)と、芳香族ビニル化合物系重合体ブロッ
ク(C)の1個以上とポリイソブチレンブロック(D)
の1個以上とを含有し、かつ分子主鎖末端に水酸基を
有するブロック共重合体(b-2)とに大別される。ブロッ
ク共重合体(b)としては、ブロック共重合体(b-
1)および(b-2)からなる群より選ばれる少なくと
も1種を使用することができる。

【0007】ブロック共重合体(b-1)としては、例
えば、次の各式のいずれか一つで示されるものが挙げら

れる。

【0008】(W-X)_k-OH

(X-W)_l-OH

W'-(X-W)_l-OH

X'-(W-X)_k-OH

【0009】(各式中、WおよびW'はそれぞれブロック(A)を表わし、XおよびX'はそれぞれブロック(B)を表わし、k、l、mおよびnはそれぞれ1以上の整数を表わし、OHは水酸基を表わす)

【0010】ブロック共重合体(b-1)におけるブロック(A)とブロック(B)との反復数k、l、mおよびnは任意に決め得るが、通常1~5の範囲内の整数であることが好ましい。

【0011】ブロック(A)は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック(A-1)および1,2-結合量が30%未満のポリブタジエンが水素添加された形の水添ポリブタジエンブロック(A-2)からなる群より選ばれる少なくとも1種のブロックである。上記ブロック(A-1)は、芳香族ビニル化合物を主たるモノマー成分として構成される重合体からなるブロックである。該芳香族ビニル化合物としては、スチレン、α-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-t-ブチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン等のうちから1種または2種以上が選ばれるが、スチレンが特に好適である。上記ブロック(A-2)は、1,2-結合量が30%未満(好ましくは25%以下)のポリブタジエンが水素添加された形の水添ポリブタジエンブロックである。該水素添加前のポリブタジエン部分はブタジエン単位を主体とするモノマー単位からなり、該ブタジエン単位の70モル%以上(好ましくは75~100モル%)が2-ブテン-1,4-ジイル基(-CH₂-CH=CH-CH₂-; 1,4-結合のブタジエン単位)であり、30モル%未満(好ましくは25~0モル%)がビニルエチレン基[-CH(CH=CH₂)-CH₂-; 1,2-結合のブタジエン単位]である。

【0012】ブロック(B)は、水添ポリイソプレンブロック(B-1)、1,2-結合量が30~80%のポリブタジエンが水素添加された形の水添ポリブタジエンブロック(B-2)およびイソプレン/ブタジエンのランダム共重合体(水素添加された形の水添イソプレン/ブタジエン共重合体ブロック(B-3))からなる群より選ばれる少なくとも1種のブロックである。上記水添ポリイソプレンブロック(B-1)は、イソプレン単位を主体とするモノマー単位からなるポリイソプレンが水素添加された形のブロックである。該イソプレン単位は、2-メチル-2-ブテン-1,4-ジイル基[-CH₂-C(CH₃)=CH-CH₂-; 1,4-結合のイソプレン単位]、イソプロベニルエチレン基[-CH[C(CH₃)=CH₂]-CH₂-; 3,4-結合のイソプレン単

位]および1-メチル-1-ビニルエチレン基[-C(CH₃)(CH=CH₂)-CH₂-; 1,2-結合のイソプレン単位]からなる群より選ばれる少なくとも1種の基である。上記ブロック(B-2)は、1,2-結合量が30~80%(好ましくは35~60%)のポリブタジエンが水素添加された形の水添ポリブタジエンブロックである。該水素添加前のポリブタジエン部分はブタジエン単位を主体とするモノマー単位からなり、該ブタジエン単位の70~20モル%(好ましくは65~40モル%)が2-ブテン-1,4-ジイル基(-CH₂-CH=CH-CH₂-; 1,4-結合のブタジエン単位)であり、30~80モル%(好ましくは35~60モル%)がビニルエチレン基[-CH(CH=CH₂)-CH₂-; 1,2-結合のブタジエン単位]である。上記ブロック(B-3)は、イソプレン単位とブタジエン単位とを主体とするモノマー単位からなるイソプレン/ブタジエンのランダム共重合体(水素添加された形の水添イソプレン/ブタジエン共重合体ブロック)である。該イソプレン単位は2-メチル-2-ブテン-1,4-ジイル基、イソプロベニルエチレン基および1-メチル-1-ビニルエチレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基であり、該ブタジエン単位は2-ブテン-1,4-ジイル基および/またはビニルエチレン基である。

【0013】ブロック(A-2)、(B-1)、(B-2)および(B-3)における炭素-炭素二重結合部分に対する水素添加の程度は、部分水添であっても、また完全水添であってもよい。ただし、ブロック共重合体(b-1)において、イソプレン単位およびブタジエン単位における炭素-炭素二重結合の50%以上、とりわけ80%以上が水添されていること(すなわち、不飽和度が50%以下、とりわけ20%以下となっていること)が、耐熱劣化性、耐候性等が良好となり、得られる重合体組成物および成形品においてもその性能が発揮される点で好ましい。ブロック共重合体(b-1)においては、ブロック(B)のなかでもブロック(B-1)および(B-3)からなる群より選ばれる少なくとも1種のブロックが、耐衝撃性の改善効果が特に大きくなる点で好ましい。この効果の観点において、イソプレン単位/ブタジエン単位のモル比が1/9~9/1の範囲内、とりわけ3/7~7/3の範囲内となっているブロック(B-3)が特に好ましい。

【0014】ブロック共重合体(b-2)としては、例えば、次の各式のいずれか一つで示されるものが挙げられる。

【0015】HO-Y'-(Z-Y)_p-OH

HO-Z'-(Y-Z)_q-OH

【0016】(各式中、YおよびY'はそれぞれブロック(C)を表わし、ZおよびZ'はそれぞれブロック(D)を表わし、pおよびqはそれぞれ1以上の整数を表わし、HOおよびOHはそれぞれ水酸基を表わす)

5

【0017】ブロック共重合体(b-2)におけるブロック(C)とブロック(D)との反復数pおよびqは任意に決め得るが、通常1~5の範囲内の整数であることが好ましい。

【0018】上記ブロック(C)は、芳香族ビニル化合物を主たるモノマー成分として構成される重合体からなるブロックである。該芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-t-ブチルスチレン、4-クロロスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン等のうちから1種または2種以上が選ばれるが、スチレンが特に好適である。上記ブロック(D)は、イソブチレン単位 $[-C(CH_3)_2-CH_2-]$ を主たるモノマー単位とするポリイソブチレンブロックである。

【0019】ブロック共重合体(b-1)における水酸基はブロック(A)の末端およびブロック(B)の末端のいずれに結合していてもよく、またブロック共重合体(b-2)における水酸基はブロック(C)の末端およびブロック(D)の末端のいずれに結合していてもよいが、これらの水酸基はハードブロックであるブロック(A)またはブロック(C)の末端に結合していることが好ましく、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック(とくにポリスチレンブロック)の末端に結合したものがより好ましく用いられる。末端水酸基の含有量は、ブロック共重合体(b)の1分子あたり0.5個以上であるのがよく、特に0.6~2個であるのがより好ましい。ブロック共重合体(b)に代えて末端に水酸基を全く含有しないブロック共重合体を使用した場合には、得られるポリアセタール系重合体組成物および成形品の耐衝撃性および伸度が不十分となる。

【0020】ブロック共重合体(b-1)におけるブロック(A)の数平均分子量およびブロック共重合体(b-2)におけるブロック(C)の数平均分子量は、それぞれ4000~50000の範囲にあるのが好ましい。ブロック共重合体(b-1)におけるブロック(B)の数平均分子量およびブロック共重合体(b-2)におけるブロック(D)の数平均分子量は、それぞれ1000~100000の範囲にあるのが好ましい。さらにブロック共重合体(b-1)の数平均分子量およびブロック共重合体(b-2)の数平均分子量は、それぞれ14000~150000の範囲にあるのが好ましい。ブロック共重合体(b-1)におけるブロック(A)の重量の和/ブロック(B)の重量の和の比、ならびにブロック共重合体(b-2)におけるブロック(C)の重量の和/ブロック(D)の重量の和の比について特に制限はないが、いずれも1/9~7/3の範囲のものが好ましく用いられる。また、本発明に用いられるブロック共重合体(b)は1種類であっても、また2種類以上であってもよく、例えばブロック共重合体(b-1)と(b-2)とを併用しても差し支えない。

6

【0021】なお、上記のブロック共重合体(b-1)は、例えばアニオン重合法によって製造することができる。かかる製造法では、例えば、通常の有機アルカリ金属触媒を用いるアニオンリビング重合法に従ってブロック共重合体型のリビングポリマーを得、活性末端部分で水酸基を形成させた後、これを水添することによって、ブロック共重合体(b-1)が得られる。式 $(W-X)_l-OH$ または $W'-(X-W)_l-OH$ (各式中、W、W'、X、OH、kおよびmは前記定義のとおりである)で示されるブロック共重合体を与えるブロック共重合体型のリビングポリマーは、例えば、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム等のアルキルリチウム化合物を重合開始剤に用い、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素化合物またはベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素化合物を溶媒に用いて30~60℃の温度条件下で、芳香族ビニル化合物(単量体)またはブタジエン(単量体)をアニオン重合することによってリビングポリマーを得、続いて該リビングポリマーを開始剤として用いてイソブレン(単量体)および/またはブタジエン(単量体)をアニオン重合することによって2元ブロック共重合体型のリビングポリマーを得、必要に応じて上記芳香族ビニル化合物(単量体)またはブタジエン(単量体)のアニオン重合を行うことによって3元ブロック共重合体型のリビングポリマーを得、さらに必要に応じて上記イソブレン(単量体)および/またはブタジエン(単量体)のアニオン重合と上記芳香族ビニル化合物(単量体)またはブタジエン(単量体)のアニオン重合を順次繰り返すことによって製造することができる。

【0022】式 $(X-W)_l-OH$ または $X'-(W-X)_l-OH$ (各式中、W、X、X'、OH、lおよびnは前記定義のとおりである)で示されるブロック共重合体を与えるブロック共重合体型のリビングポリマーは、例えば、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム等のアルキルリチウム化合物を重合開始剤に用い、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素化合物またはベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素化合物を溶媒に用いて30~60℃の温度条件下で、イソブレン(単量体)および/またはブタジエン(単量体)をアニオン重合することによってリビングポリマーを得、続いて該リビングポリマーを開始剤として用いて芳香族ビニル化合物(単量体)またはブタジエン(単量体)をアニオン重合することによって2元ブロック共重合体型のリビングポリマーを得、必要に応じて上記イソブレン(単量体)および/またはブタジエン(単量体)のアニオン重合を行うことによって3元ブロック共重合体型のリビングポリマーを得、さらに必要に応じて上記芳香族ビニル化合物(単量体)またはブタジエン(単量体)のアニオン重合と上記イソブレン(単量体)および/またはブタジエン(単量体)のアニオン重合を順次繰

り返すことによって製造することができる。

【0023】なお、上記のブタジエン（単量体）のアニオン重合を適当量のテトラエチレンジアミン等のビニル化剤の存在下に行うことにより、形成されるポリブタジエンブロックにおける1, 2-結合量を30~80%に高めることができる。これと同様に、イソブレン（単量体）のアニオン重合を適当量のビニル化剤の存在下に行うことにより、形成されるポリイソブレンブロックにおける3, 4-結合量を30~80%に高めることもできる。

【0024】上記のようにして得られたブロック共重合体型のリビングポリマーが所望の主鎖構造および分子量に達した時点で、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド等のエポキシド類を付加した後、アルコール類、カルボン酸類、水等の活性水素化合物を添加して重合を停止することによって、末端に水酸基を有する未水添ブロック共重合体を得られる。

【0025】続いて、得られた未水添ブロック共重合体を水添する。水添触媒としては均一系触媒または不均一系触媒を用いることができる。均一系触媒を用いる場合、有機遷移金属触媒（例えばニッケルアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等）とアルミニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属のアルキル化物との組み合わせからなるチーグラ触媒等の均一系水添触媒を、水添反応に供される未水添ブロック重合体中に含まれる炭素-炭素二重結合に対して0.01~0.1モル%程度の量で使用するのが適当である。水添反応は常温~150℃の温度、常圧~50kg/cm²の水素圧下で行うことができ、通常、約1~50時間で終了する。反応終了後、反応容器中に酸性の水を加え、激しく攪拌することで水添触媒を水中に溶解させ、相分離した2相のうち水相を除去し、得られた有機相から溶媒を除去することで、目的とするブロック共重合体（b-1）を得ることができる。

【0026】また不均一系触媒を用いる場合、ニッケル、コバルト、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、白金などを、単独でもしくはこれらをシリカ、ケイソウ土、アルミナ、活性炭等の担体に担持して、未水添ブロック重合体に対し0.5~10重量%となる量で使用するのが適当である。水添反応は、常温~250℃の温度、常圧~200kg/cm²の水素圧下で行うことができ、通常、約1~50時間で終了する。反応終了後、反応混合物から触媒をろ別し、得られたる液から溶媒を除去することで、目的とするブロック共重合体（b-1）を得ることができる。

【0027】一方、ブロック共重合体（b-2）は、例えばカチオン重合法によって製造することができる。この製造法によれば、例えば、1, 4-ビス（1-メトキシ-1-メチルエチル）ベンゼンを用いるカチオンリビ

ング重合等の通常の方法に従って未変性のブロック共重合体を得、次いで主鎖両末端部分で水酸基を形成させることによって、ブロック共重合体（b-2）が得られる。例えば、ブロック共重合体（b-2）のうち、式HO-Y'-(Z-Y)-OH（式中、Y、Y'、Z、p、HOおよびOHは前記定義のとおりである）で示されるブロック共重合体について、製造例の概要を示すと次のとおりである。シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等のシクロアルカン、または塩化メチル、塩化メチレン等のハロゲン化アルキルからなる溶媒中、1, 4-ビス（1-メトキシ-1-メチルエチル）ベンゼンおよび四塩化チタンを開始剤として使用して、-10℃~-90℃の温度条件下でイソブチレン（単量体）をカチオン重合してポリイソブチレン型のリビングポリマーを得、続いてN、N-ジメチルアセトアミドを加えた後、得られたリビングポリマーを開始剤として用いて、芳香族ビニル化合物（単量体）をカチオン重合することによって、芳香族ビニル化合物系重合体-ポリイソブチレン-芳香族ビニル化合物系重合体のトリブロック共重合体型のリビングポリマーが生成する。必要に応じて、さらにイソブチレン（単量体）の重合操作またはそれと芳香族ビニル化合物（単量体）の重合操作を繰り返すことにより5元以上でかつブロック数が奇数のブロック共重合体型のリビングポリマーが生成する。このようにして生成させた3元以上のブロック共重合体型のリビングポリマーは、常法に従って、メタノール添加、温度上昇等の手段で反応停止させることにより、主鎖両末端に塩素原子を有する3元以上のブロック共重合体を得られる。次いで、得られた両末端に塩素原子を有するブロック共重合体を脱塩酸、ハイドロボレーションおよび酸化に付することによって、式HO-Y'-(Z-Y)-OH（式中、Y、Y'、Z、p、HOおよびOHは前記定義のとおりである）で示されるブロック共重合体を得ることができる。

【0028】本発明のポリアセタール系重合体組成物は、ホルムアルデヒドの重合反応系に上記したブロック共重合体（b）を存在させる以外は、通常のポリアセタール系重合体を得るための重合方法と同様にして製造される。本発明のポリアセタール系重合体組成物を得るための重合反応では、通常、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒またはカチオン重合触媒が使用される。該重合は、一般に有機溶媒中で行われる。また、該重合の際に、特公昭35-9435号公報、特公昭41-21638号公報等に記載されているように、アルコール、カルボン酸等の連鎖移動剤を添加することにより、ホルムアルデヒドの重合度を所望の程度に制御することが可能である。

【0029】アニオン重合触媒または配位アニオン重合触媒の代表例としては、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属；s-ブチルリチウム等のアルキル金属化合

物；ナトリウム／ナフタレン等のアルカリ金属鉛化合物；ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；*n*-ブチルアミン、ジエチルアミン等のアミン；アンモニウムステアレート、テトラブチルアンモニウムアセテート等の4級アンモニウム塩；ジブチルスズジラウレート、トリブチルスズクロライド、ジエチルスズジラウレート等の4価有機スズ化合物等が挙げられる。また、カチオン重合触媒の代表例としては、四塩化スズ、四臭化スズ、四塩化チタン、三塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテ

レート、過塩素酸、アセチルパークロレート、*p*-トルエンスルホン酸、トリエチルオキソニウムテトラフルオロボレート、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド等が挙げられる。

【0030】有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、塩化エチレン、四塩化炭素等のハロゲン化脂肪族炭化水素；クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素などを用いることができる。これらの有機溶媒は1種類のみでも、あるいは2種類以上を混合して用いてもよい。これらの有機溶媒およびホルムアルデヒドは、十分に脱水精製されていることが好ましい。

【0031】連鎖移動剤（分子量調節剤）は、反応系中に均一に溶解もしくは分散させて用いるのがよい。アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、ヘキシルアルコール、シクロヘキシルアルコール、ベンジルアルコール等を用いることができ、またカルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、安息香酸等を用いることができる。連鎖移動剤の系内濃度は、目的とするポリアセタール系重合体の分子量等に応じて調節され、実験的に容易に決定することができる。

【0032】本発明における重合では、使用するホルムアルデヒド（a）とブロック共重合体（b）との重量比が（a）／（b）において98／2～40／60の範囲にあることが必要である。ホルムアルデヒドの割合が、ホルムアルデヒドとブロック共重合体との合計重量に対して40重量％より低いと、ポリアセタール系重合体が本来有する、高強度、高弾性率等の優れた力学的特性が失われる。一方、ブロック共重合体の割合が、ホルムアルデヒドとブロック共重合体との合計重量に対して2重量％より低いと、耐衝撃性および伸度の向上、低比重化等の改良効果が十分に得られない。ポリアセタール系重合体が本来有する力学的特性のうちの優れた性質の保持と、耐衝撃性および伸度の向上ならびに低比重化という改良効果との両方においてとくに良好な結果が得られる点より、ホルムアルデヒド（a）とブロック共重合体（b）との重量比は、（a）／（b）において95／5～50／50であることが好ましい。

【0033】なお、本発明においてホルムアルデヒドを反応系に添加する場合、該ホルムアルデヒドは、通常のポリアセタール系重合体を得るための重合方法に準じて、三量体であるトリオキサンの形態をとっていてもよい。また本発明においては、本発明の効果を喪失しない範囲内において、ホルムアルデヒドを部分的に、ホルムアルデヒドと共重合し得る他のモノマーに置き換えてもよく、該他のモノマーとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のエポキシド類；エチレングリコールホルマル、プロピレングリコールホルマル、1，4-ブタンジオールホルマル、ジエチレングリコールホルマル等の環状ホルマルなどの環状エーテルを挙げることができる。ただし、該他のモノマーを併用する場合、そのモル数は、ホルムアルデヒドのモル数（トリオキサンを使用する場合、その1モルをホルムアルデヒド3モルに換算したモル数）との和に対して50％以下であることが好ましい。

【0034】反応温度は、一般に-90℃～200℃の間に設定されるが、有機溶媒の凝固点および沸点を考慮すれば、多くの場合、-78℃～110℃の間の温度であることが好ましい。反応時間は、特に制限されないが、通常、6時間以内の範囲で適宜設定することができる。なお、ブロック共重合体（b）の反応系への添加時期は、重合反応開始前であっても反応途中であってもよいが、ブロック共重合体（b）を重合反応の初期から反応系に存在させておくことが好ましい。所定重合時間を経た後、通常のポリアセタール系重合体の製造方法に従って、例えば、得られた反応混合物をろ過し、得られた固形物をアセトンで洗浄した後、真空乾燥することにより、目的とするポリアセタール系重合体組成物を得ることができる。なお、上記の重合反応によって形成されたヘミアセタール型分子末端における水酸基は熱的な安定性をやや欠くため、必要に応じて、エステル化、エーテル化、ウレタン化等の、ポリアセタール系重合体の封鎖方法として知られている方法に従って分子末端を封鎖することにより、安定性を向上させてもよい。

【0035】本発明のポリアセタール系重合体組成物は、必要に応じて、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類；ポリスチレン等の他の有機重合体を始め、強化剤、充填剤、酸化防止剤、離型剤、着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、結晶核剤、難燃剤などの各種の添加剤を含有していてもよい。

【0036】本発明の重合体組成物は、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形、押出ブロー成形、カレンダー成形、流延成形などの任意の成形法によって、板、シート、フィルム、パイプなどの任意の形状に成形することができ、このようにして得られた成形品は、電気部品、電子部品、機械部品、自動車部品、日用品などの各種用途に使用することができる。

【0037】

【実施例】以下に、本発明を実施例などにより具体的に説明するが、本発明はそれにより限定されない。なお、以下の実施例および比較例では、原料として使用したブロック共重合体を略号で示すが、その具体的な内容を下*

*記の表1に示す。

【0038】

【表1】

略 号	ブ ロ ッ ク 構 成 〔各ブロックの数平均分子量〕	水酸基含量 (個/分子)
SEPS-OH	ポリスチレン-水添ポリイソプレン-ポリスチレン (水添率: 99%) [5500] [24000] [5500]	0.7
SEEPS-OH	ポリスチレン-(イソプレン/ブター-ポリスチレン ジエン) ランダム共 重合体水添物(イソ プレン/ブタジエン 重量比: 50/50: 水添率: 99%) [5500] [24000] [5500]	0.7
HO-SiBuS-OH	ポリスチレン-ポリイソブチレン-ポリスチレン [5000] [23000] [5000]	1.6
SEPS	ポリスチレン-水添ポリイソプレン-ポリスチレン (水添率: 98%) [5500] [24000] [5500]	0

【0039】また、以下の実施例および比較例でそれぞれ得られたポリアセタール系重合体組成物またはポリアセタール系重合体は、次に示す方法で、試験片に成形し各種試験に供した。

【0040】〔引張伸びの測定(弾性判定試験)〕得られた重合体組成物または重合体をプラベンダーで温度220℃の条件下に混練し細断した後、温度220℃、プレス圧100kg/cm²でプレス成形することによって板状の試験片を作製した。得られた試験片を用いて、JIS K7113に準じて引張り伸びの測定を行った。

【0041】〔ノッチ付き耐衝撃値の測定(耐衝撃性判定試験)〕得られた重合体組成物または重合体をプラベンダーで温度220℃の条件下に混練し細断した後、温度220℃、プレス圧100kg/cm²でプレス成形することによって、Vノッチ付きアイソット試験片を作製した。得られた試験片を用いて、JIS K7110に準じてノッチ付き耐衝撃値の測定を行った。

【0042】〔比重の測定(軽量性判定試験)〕上記引張伸びの測定のために作製したものと同種の試験片を使用して比重の測定を行った。

【0043】〔ブロック共重合体(b)の合成例1〕攪拌装置付き耐圧容器中に、十分に脱水されたシクロヘキサン1000g、スチレン15gおよびn-ブチルリチウム0.2gを加えて40℃で1時間重合し、イソプレン70gを加えて同温度で1時間重合し、スチレン15gを加えて同温度で1時間重合し、ついでエチレンオキシド0.14gを加えて同温度で反応(分子末端修飾)させた後、メタノール0.1gを加えて反応を停止させた。このようにして得られた耐圧容器中の反応混合液の雰囲気水を水素で置換し、ケイソウ土担持ニッケル触媒を

20 10g加えたのち、15kg/cm²の水素圧の下、150℃で5時間水添反応させた。得られた反応混合物をシクロヘキサンで希釈した後、担持触媒をろ別し、ろ液を減圧下で濃縮・乾燥することによって、上記表1に示したSEPS-OHを95g得た。

【0044】〔ブロック共重合体(b)の合成例2〕上記合成例1のイソプレン70gをイソプレンとブタジエンのモノマー混合物(イソプレン/ブタジエンの重量比は50/50)70gに代えた以外は同様にして、重合反応、分子末端修飾反応および水添反応を行うことによ

30 40 50 して、表1に示したSEEPS-OHを95g得た。
【0045】〔ブロック共重合体(b)の合成例3〕窒素で置換した攪拌機付きの反応器中に、溶媒として塩化メチレン260mlおよびメチルシクロヘキサン400ml、重合開始系として四塩化チタン(ルイス酸)4.3gと1,4-ビス(1-メトキシ-1-メチルエチル)ベンゼン0.33gを仕込み、-65℃でイソブチレン80gを仕込んで4時間重合後、ジメチルアセトアミド0.05gおよびスチレン20gを添加して、同温度でさらに4時間重合を行った。得られた反応混合物にメタノール100mlを加えることにより、反応を停止させた。得られた反応混合物を、水酸化カリウム水溶液により分液ロート中で3回洗浄することによって脱触媒操作に付し、次いで減圧下で濃縮乾燥を行うことにより、分子両末端部分に塩素原子が結合したブロック共重合体を主成分とする生成物を100g得た。この生成物100gとt-ブトキシカリウム1.0gとをテトラヒドロフラン600mlに溶解し、55℃で20時間還流を行うことにより、分子末端部分の脱塩酸反応を行った。得られた反応混合物を分液ロート中で洗浄した後、濃縮することにより、分子両末端部分に炭素-炭素二重

結合が形成されたブロック共重合体を94g回収した。得られた炭素-炭素二重結合が形成されたブロック共重合体を乾燥した後、蒸留されたテトラヒドロフラン600mlに溶解した。この溶液を攪拌機付きの耐圧容器中、0℃、窒素雰囲気の下で攪拌しながら、該溶液に、ボランのテトラヒドロフラン錯体を0.6g含む0.1モル%テトラヒドロフラン溶液を滴下し、付加反応を2時間行った。付加反応後、窒素をバブリングし、水酸化ナトリウム5gおよび30重量%の過酸化水素水溶液(過酸化水素含有量: 0.5g)を加え、30℃で2時間置換反応を行った。次いで、得られた反応混合物を分液ロート中で洗浄し、溶媒を留去することによって、表1に示したHO-SiBuS-OHを88g得た。

【0046】[ブロック共重合体(b)とは異なるブロック共重合体の合成例1] ブロック共重合体の合成例1におけると同様にして重合を行ったのち、末端修飾剤であるエチレンオキシドを添加することなく、そのままメタノールを加えて反応を停止した。次いで、合成例1におけると同様にして水添反応を行い、表1に示したSEPSを98g得た。

【0047】[実施例1] アセトンで洗浄した後、十分に乾燥させたバラホルムアルデヒドを160℃で熱分解させ、発生したホルムアルデヒドのガスをU字管を通した後、-19℃で2回トラップした。シクロヘキサン500g中に、開始剤であるジブチルスズジラウレート0.1ミリモル/lとなる量、十分に乾燥させたSEPS-OH(上記表1に示したもの)の90gおよび分子量調節剤としてのヘキサノールの14.6ミリモル/lとなる量を溶解した。得られた溶液に、上記のホルムアルデヒドの300gと、開始剤であるジブチルスズジラウレートおよび分子量調節剤であるヘキサノールがそれぞれ0.1ミリモル/lおよび16.0ミリモル/lとなるようにシクロヘキサン1500gに溶解させて得られたシクロヘキサン溶液とを、3時間にわたって並行して供給した。この間、反応温度を50℃に保持した。このようにして重合反応を行って得られた反応混合物をろ過し、得られた固形物をアセトンで十分に洗浄した後、60℃で真空乾燥することによって、白色粉末状のポリ

アセタール系重合体組成物を360g得た。得られたポリアセタール系重合体組成物を上記の方法に従ってプレス成形することにより、各種試験片を作製した。

【0048】[実施例2] 実施例1において、SEPS-OHの90gの代わりに表1に示したSEEPS-OHの90gを使用した以外は同様にして、ポリアセタール系重合体組成物を361g得た。得られたポリアセタール系重合体組成物を上記の方法に従ってプレス成形することにより、各種試験片を作製した。

【0049】[実施例3] 実施例1において、SEPS-OHの90gの代わりに表1に示したHO-SiBuS-OHの45gを使用した以外は同様にして、ポリアセタール系重合体組成物を313g得た。得られたポリアセタール系重合体組成物を上記の方法に従ってプレス成形することにより、各種試験片を作製した。

【0050】[比較例1] 実施例1において、ジブチルスズジラウレートの0.1ミリモル/lとなる量、SEPS-OHの90gおよびヘキサノールの14.6ミリモル/lとなる量をシクロヘキサン500gに溶解して得られたシクロヘキサン溶液の代わりに、ジブチルスズジラウレートの0.1ミリモル/lとなる量およびヘキサノールの16.0ミリモル/lとなる量をシクロヘキサン500gに溶解して得られたシクロヘキサン溶液を用いた以外は同様にして重合反応および後処理を行うことによって、ポリアセタール系重合体(ポリオキシメチレン)を278g得た。得られたポリアセタール系重合体を上記の方法に従ってプレス成形することにより、各種試験片を作製した。

【0051】[比較例2] 実施例1において、SEPS-OHの90gの代わりに表1に示したSEPSの90gを加えた以外は同様にして、ポリアセタール系重合体組成物を355g得た。得られたポリアセタール系重合体組成物を上記の方法に従ってプレス成形することにより、各種試験片を作製した。

【0052】上記の実施例および比較例でそれぞれ得られた試験片についての各種測定結果を、下記表2に示す。

【0053】

【表2】

	ブロック共重合体	得られた重合体組成物または重合体		
	種 類 [配合率]	比 重 (g/cm^3)	引張り伸度 (%)	ノッチ付き 耐衝撃値 ($kg \cdot cm/cm$)
実施例1	SEPS-OH [25%]	1.30	120	90
実施例2	SEEPS-OH [25%]	1.30	120	98
実施例3	HO-SiH ₂ -OH [14%]	1.36	100	74
比較例1	— [0%]	1.42	50	60
比較例2	SEPS [25%]	1.31	40	30

【0054】上記表2の結果から、実施例1～3の本発明に従うポリアセタール系重合体組成物は、比較例1のポリアセタール系重合体単独および比較例2の本発明以外のポリアセタール系重合体組成物と比較して、大きな引張り伸びおよび高い耐衝撃性を有する成形品を与えることがわかる。また、実施例1～3の本発明に従うポリ

20

ることがわかる。

【0055】

【発明の効果】本発明のポリアセタール系重合体組成物は、ポリアセタール系重合体単独と比較して、成形品における耐衝撃性および伸度が改善され、また比重が低減されている。したがって、該重合体組成物は、各種の成形品の素材として実用上極めて有用である。